

jp11060278/pn

L11 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN
ACCESSION NUMBER: 1999-060278 JAPIO
TITLE: FORMATION OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM
INVENTOR: TOMONAGA HIROYUKI; MORIMOTO TAKESHI
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 11060278	A	19990302	Heisei	C03C017-25

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1997-213615 19970807
ORIGINAL: JP09213615 Heisei
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1997-213615 19970807
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1999

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C03C017-25
SECONDARY: H01B013-00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply obtain a transparent conductive film low in resistance, capable of maintaining the low resistance, even when stored in air, and having a high visible light transmittance by coating a liquid containing an In compound and/or a Sn compound on a substrate, irradiating the coating film with UV light and subsequently baking the coating film in an non-oxidative atmosphere.

SOLUTION: This method for forming a transparent conductive film comprises coating a liquid containing an In compound and/or a Sn compound (e.g. a methanol solution containing indium nitrate, stannous oxalate and acetylacetone), preferably a liquid containing the complex of In and/or Sn or a liquid containing an In compound and/or a Sn compound and a complexing agent, preferably a β -diketone compound and/or a β -ketoester compound, for forming a complex with In and/or Sn, on a substrate, preferably preliminarily heating the coating film at $<=300^\circ\text{C}$ before or during the irradiation of UV light, irradiating the coating film with the UV light preferably by the use of a low pressure mercury lamp radiating UV light having wavelengths of $<=200\text{ nm}$, and subsequently baking the irradiated coating film in a non-oxidative atmosphere preferably containing $>=3$ vol. % of H₂.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60278

(43)公開日 平成11年(1999)3月2日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 3 C 17/25
H 0 1 B 13/00

識別記号
5 0 3

F I
C 0 3 C 17/25
H 0 1 B 13/00

Z
5 0 3 C

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平9-213615

(22)出願日 平成9年(1997)8月7日

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(72)発明者 朝長 浩之
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者 森本 剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社中央研究所内
(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 透明導電膜形成方法

(57)【要約】

【課題】簡便な方法で低抵抗で抵抗安定性に優れ、かつ高い透明性を有する透明導電膜を得られる透明導電膜形成方法の提供。

【解決手段】インジウムおよび/またはスズの化合物を含む液を基体上に塗布し、紫外線を照射し、その後非酸化性雰囲気で焼成することを特徴とする透明導電膜形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】インジウムおよび／またはスズの化合物を含む液を基体上に塗布し、紫外線を照射し、その後非酸化性雰囲気で焼成することを特徴とする透明導電膜形成方法。

【請求項2】インジウムおよび／またはスズの化合物が、インジウムおよび／またはスズの錯体である請求項1記載の透明導電膜形成方法。

【請求項3】インジウムおよび／またはスズの化合物を含む液が、インジウムおよび／またはスズと錯体を形成する錯化剤を含む請求項1記載の透明導電膜形成方法。

【請求項4】錯化剤として、 β -ジケトン類および／または β -ケトエステル類を用いる請求項3記載の透明導電膜の形成方法。

【請求項5】紫外線の照射として、200 nm以下の波長の紫外線を放射する低圧水銀灯を使用して照射することを特徴とする請求項1～4いずれか1項記載の透明導電膜形成方法。

【請求項6】紫外線の照射前または照射時に、300°C以下の予備加熱を行うことを特徴とする請求項1～5いずれか1項記載の透明導電膜形成方法。

【請求項7】非酸化性雰囲気が、3体積%以上の水素を含む不活性ガス雰囲気である請求項1～6いずれか1項記載の透明導電膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は透明導電膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】透明導電材料（アンチモンドープ酸化スズ（ATO）、スズドープ酸化インジウム（ITO）など）は、特に薄膜として表示素子や面状発熱体などで広汎に応用されており、これらの多くはCVD法、スピッタリング法などの乾式法で成膜されている。しかし、これら的方法は設備コストがかかり、また生産性にも問題があり、より簡便な方法として、インジウム塩等の溶液を塗布し、熱分解させて被膜を得る方法が数多く提案されている。

【0003】この塗布熱分解法で得られる透明導電膜は、n型半導体であるこれらの材料のキャリア発生源である酸素空孔をより多く形成させるために非酸化性雰囲気で焼成される場合が多い。

【0004】しかし、はじめから非酸化性雰囲気で焼成すると、膜中の残留有機物等が分解しにくいために膜中に残り、比抵抗の高い被膜しか得られない。その解決策として、比較的高い温度（通常350°C以上）で酸化性雰囲気中で焼成し酸化被膜を形成した後還元処理をするという2段階の焼成工程が提案されているが、工程的、エネルギー的に不利である。

【0005】また、酸化性雰囲気、次いで非酸化性雰囲

気で連続的に焼成することも提案されているが、現状ではこのような工程を経ても乾式法による被膜と比較して導電性は低い ($1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega / \text{cm}$) ものしか得られない。

【0006】このような問題点を解決するために、熱分解の過程や熱分解前に紫外線を照射する方法（特公昭60-19610）や、熱分解終了後に紫外線を照射する方法（特開昭63-314714）が提案されている。しかし、これらの方法でも抵抗の低減効果は充分ではなく、また紫外線の照射によって一旦下がった抵抗も空気中に保管するとすぐに上昇する傾向があるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点を解決すべくなされたものであり、低抵抗で、かつ、空気中に保管しても低抵抗が維持される（抵抗安定性に優れる）透明導電膜の形成方法の提供を目的とする。本発明は、また、低抵抗で、高い可視光線透過率を有する透明導電膜が簡便な方法で得られる透明導電膜形成方法の提供を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、インジウムおよび／またはスズの化合物を含む液（以下、塗布液といふ）を基体上に塗布し、紫外線を照射し、その後非酸化性雰囲気で焼成することを特徴とする透明導電膜形成方法を提供する。本発明における透明導電膜の比抵抗は、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下が好ましく、可視光線透過率は90%以上が好ましい。

【0009】本発明において、インジウム化合物は特に限定されず、その後の加熱処理により酸化インジウムを形成しうる化合物であればよい。スズ化合物も同様に、その後の加熱処理により酸化スズを形成しうる化合物であればよい。

【0010】インジウム化合物としては、硝酸インジウム、硫酸インジウム、塩化インジウム等の無機塩や、有機酸塩、アルコキシドなどが使用できる。入手のしやすさ、価格等を考慮すると硝酸インジウム、塩化インジウム等の無機塩が好ましい。スズ化合物としては、酢酸塩、ショウ酸塩といった短炭素鎖の有機酸塩や、塩化スズ、硫酸スズ等が使用できる。溶解性や反応性の観点からショウ酸塩、酢酸塩が好ましい。

【0011】塗布液中に含まれるインジウムおよび／またはスズの化合物の量は、特に限定されない。良好な結果が得られることから、全塗布液に対して、酸化物換算で0.1～30重量%が好ましい。0.1重量%未満では、1回の塗布で得られる膜厚が薄くなり、有効な導電性を得られにくく、また30重量%超では、塗布液の安定性が著しく悪化する傾向がある。

【0012】塗布液がインジウム化合物を主成分として含む塗布液の場合には、活剤として、スズ化合物、マグ

ネシウム化合物、フッ素化合物等を添加することが好ましい。その添加割合は、インジウム化合物に対して3～20重量%が好ましい。塗布液がスズ化合物を主成分として含む塗布液の場合には、活剤として、アンチモン化合物、フッ素化合物等を添加することが好ましい。その添加割合は、スズ化合物に対して3～20重量%が好ましい。

【0013】本発明においては、塗布液が、インジウムおよび／またはスズの錯体を含むことが好ましい。たとえば、インジウム化合物としてアセチルアセトンインジウムを用い、スズ化合物としてアセチルアセトンスズを用いる。

【0014】あるいは、塗布液が、インジウムおよび／またはスズと錯体を形成する錯化剤を含むことも好ましい。この場合、インジウム化合物に対してはインジウムと錯体を形成する錯化剤を、また、スズ化合物に対してはスズと錯体を形成する錯化剤を含むようにする。

【0015】錯化剤としては、アセチルアセトン等のβ-ジケトン類、オキソブタン酸エステル等のβ-ケトエステル類、トリエタノールアミン等のエタノールアミン類、エチレングリコール等の多価アルコール類、シュウ酸等の多塩基酸、等が挙げられる。後述する紫外線照射の効率を考慮すると、紫外線領域に強い吸収を有する錯体を形成するβ-ジケトン類、β-ケトエステル類が最も好ましい。

【0016】前述した錯化剤は単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。錯化反応は、アルコールなどの溶媒中でインジウムおよび／またはスズの化合物と錯化剤とを混合し、必要に応じて加熱する等して行い、錯体を形成する。

【0017】基体への塗布方法としては公知の方法を採用できる。ディップコート法、スピンドルコート法、スプレーコート法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、転写印刷法、スクリーン印刷法等が例示できる。

【0018】塗布された後、紫外線を照射する。本発明においては、紫外線の照射効率向上のため、紫外線の照射前または照射時に、300℃以下の予備加熱を行うことが好ましい。予備加熱温度は60～300℃、特に100～300℃が好ましい。予備加熱は、被膜を完全に硬化させるものではないため、300℃を超える温度で処理する必要はない。また、紫外線ランプによっては、紫外線の照射で基体が加熱されることがあり、その場合は、紫外線照射自身が予備加熱を兼ねる。

【0019】紫外線の光源としては、メタルハライドランプや高圧水銀灯などの市販紫外線ランプを使用できる。特に、紫外線照射の効率の観点から、200nm以下の波長の紫外線を放射する低圧水銀灯を使用して照射することが好ましい。紫外線の照射量は、300mJ/cm²以上、特に1000mJ/cm²以上が好まし

い。紫外線の照射量は、ランプからの距離、照射時間、またはランプの出力によって加減できる。

【0020】紫外線照射によって膜中の錯体が分解され、後述する非酸化性雰囲気での焼成（本焼成）の際にさらに緻密な被膜を形成できる。低圧水銀灯を用いた場合には、空気中の酸素が分解されてオゾンを発生するため、より膜中有機物の分解が促進されて好ましい結果が得られる。

【0021】本発明においては、紫外線照射後、被膜の導電性発現のため、非酸化性雰囲気中で焼成（本焼成）する。非酸化性雰囲気とは酸素が1体積%以下または酸素を含まない雰囲気であり、具体的には窒素、アルゴン、水素、水蒸気およびアンモニアからなる群からなる選ばれる1種以上のガスの雰囲気、または真空をいう。

【0022】特に、導電性において良好な結果が得られることから、非酸化性雰囲気での焼成は、3体積%以上、特に5体積%以上の水素を含む不活性ガス中で焼成することが好ましい。前記不活性ガスとしてはアルゴン等を用いる。焼成温度は、300℃以上、より好ましくは400℃以上で行う。なお、焼成温度は、基体が変質する温度以下の温度とする。

【0023】焼成後の被膜の膜厚は5～500nmが好ましい。5nm未満では有効な導電性を付与させられない傾向にあり、また500nm超では被膜にクラックが入る傾向にある。

【0024】

【実施例】以下に本発明の詳細を例を挙げて説明するが、本発明は以下の例に限定されない。

【0025】「例1」硝酸インジウム三水和物10g、シュウ酸第一スズ0.4gをエチレングリコール14g、アセチルアセトン3.5gが入った100ccナス型フラスコに添加し、75℃で3時間加熱して淡黄色透明溶液を得た。この溶液にメタノールを17g、ノルマルプロパノールを17g添加し、よく攪拌して塗布液とした。塗布液中に含まれる硝酸インジウム三水和物とシュウ酸第一スズとの含量は、全塗布液に対して酸化物換算で6.5重量%である。また、活剤であるシュウ酸第一スズは硝酸インジウム三水和物に対して4重量%である。

【0026】この塗布液を無アルカリガラス基板にスピンドルコート法により成膜し、予備加熱として60℃で10分間乾燥させた後、200Wの低圧水銀灯で照射量が3000mJ/cm²となるよう行い、次いで、5体積%の水素を含むアルゴンガス中で450℃30分間焼成を行った。得られた被膜の膜厚は55nmであった。紫外線照射量はUV照度計UV-25（オーク製作所製）を用いて測定した。

【0027】得られた被膜について、比抵抗、可視光線透過率（透過率）および抵抗安定性について評価した。結果を表1に示す。抵抗安定性とは、焼成1時間後の比抵

抗に対する1週間放置（実験室中、室温）後の比抵抗の比である。

【0028】「例2」紫外線照射前の乾燥温度を200°Cとした以外は例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0029】「例3」紫外線照射前の乾燥温度を300°Cとした以外は例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0030】「例4」紫外線ランプとして500Wの高圧水銀灯を用い照射量が3000mJ/cm²となるように行った以外は例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

【0031】「例5」アセチルアセトンを添加せずに塗布液を調製した以外は例1と同様にして行った。本例では、塗布液中に含まれる硝酸インジウム三水和物とシュウ酸第一スズとの合量は、全塗布液に対して酸化物換算で6.9重量%である。また、活剤であるシュウ酸第一スズは硝酸インジウム三水和物に対して4重量%である。結果を表1に示す。

【0032】「例6、7、8（比較例）」紫外線照射を行わなかった以外はそれぞれ例1、2、3と同様に行つた。結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

例	ランプ	加熱温度	比抵抗 (Ω cm)	透過率 (%)	抵抗安定性
1	低圧水銀灯	60°C	9.44×10^{-4}	90	1.01
2	低圧水銀灯	200°C	7.80×10^{-4}	91	0.99
3	低圧水銀灯	300°C	7.15×10^{-4}	92	1.00
4	高圧水銀灯	60°C	1.02×10^{-3}	90	1.00
5	低圧水銀灯	60°C	1.01×10^{-3}	90	1.00
6	なし	60°C	2.55×10^{-2}	74	1.58
7	なし	200°C	1.19×10^{-2}	81	1.46
8	なし	300°C	2.14×10^{-3}	86	1.21

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、低抵抗で抵抗安定性に優れ、かつ高い透明性を有する透明導電膜を簡便な方法で安価に得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】例1～3および例6～8についての乾燥温度と比抵抗との関係を示すグラフ。

【図1】

